

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PRO
10/034366
01/03/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 4月 11日

Y.6.
3-12-02

出願番号

Application Number:

特願2001-112174

出願人

Applicant(s):

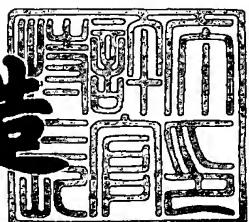
松下電器産業株式会社

出願人
（印）
松下電器産業株式会社

2001年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3089732

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926420227

【提出日】 平成13年 4月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岸村 真治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市大字桑原408-2

【氏名】 白井 正充

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉南市信達牧野1000-18

【氏名】 角岡 正弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115510

【弁理士】

【氏名又は名称】 手島 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006010

【ブルーフの要否】 要

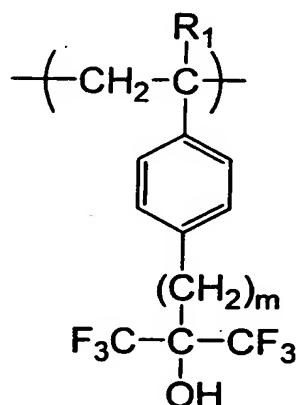
【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成材料及びパターン形成方法

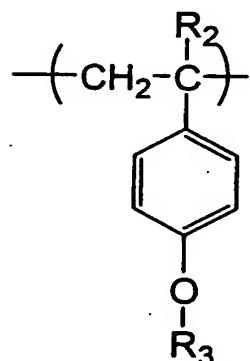
【特許請求の範囲】

【請求項1】 [化1]で表わされる第1のユニット及び[化2]で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化1】



【化2】



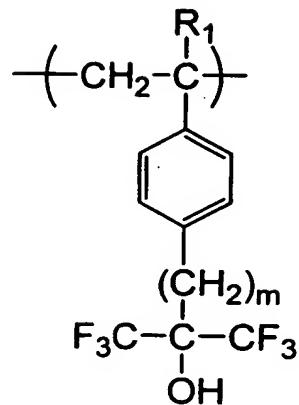
(但し、R₁ 及び R₂ は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₃ は、酸により脱離する保護基であり、

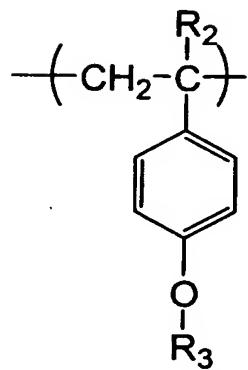
mは0～5の整数である。)

【請求項2】 [化3]で表わされる第1のユニット、[化4]で表わされる第2のユニット及び[化5]で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

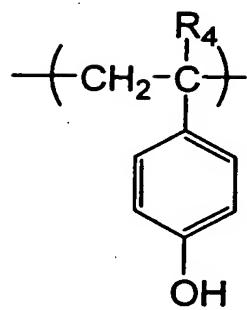
【化3】



【化4】



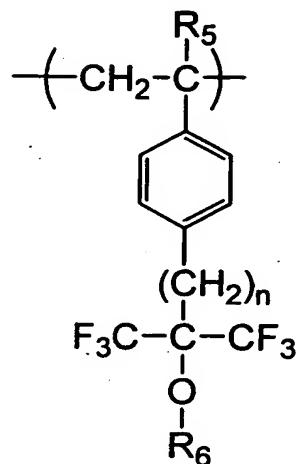
【化5】



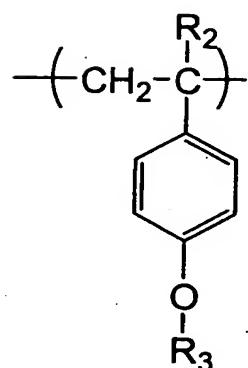
(但し、 R_1 、 R_2 及び R_4 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、
 R_3 は、酸により脱離する保護基であり、
 m は0～5の整数である。)

【請求項3】 [化6]で表わされる第1のユニット及び[化7]で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化6】



【化7】



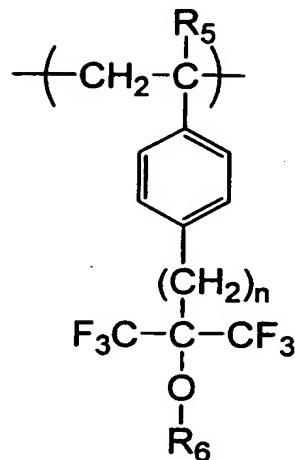
(但し、R₂ 及び R₅ は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₃ 及び R₆ は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、

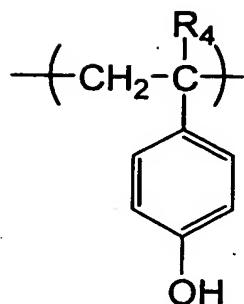
nは0～5の整数である。)

【請求項4】 [化8]で表わされる第1のユニット及び[化9]で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化8】



【化9】



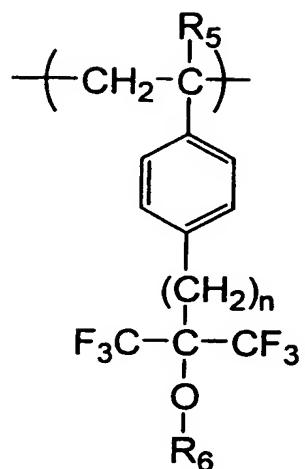
(但し、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_6 は、酸により脱離する保護基であり、

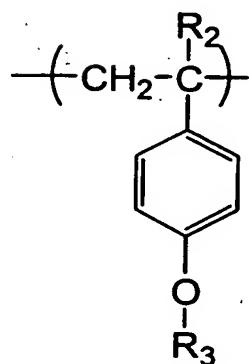
n は0～5の整数である。)

【請求項5】 【化10】で表わされる第1のユニット、【化11】で表わされる第2のユニット及び【化12】で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

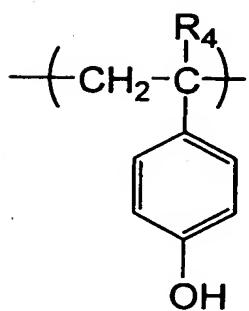
【化10】



【化11】



【化12】



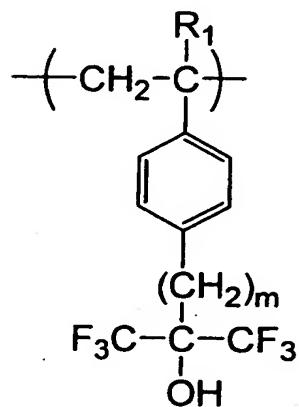
(但し、R₂、R₄ 及び R₅ は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₃ 及び R₆ は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、

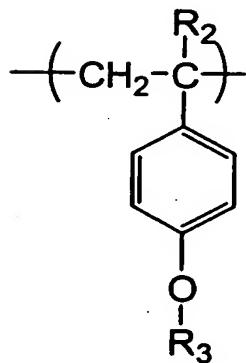
nは0～5の整数である。)

【請求項6】 [化13]で表わされる第1のユニット及び[化14]で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

【化13】



【化14】



(但し、R₁及びR₂は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₃は、酸により脱離する保護基であり、

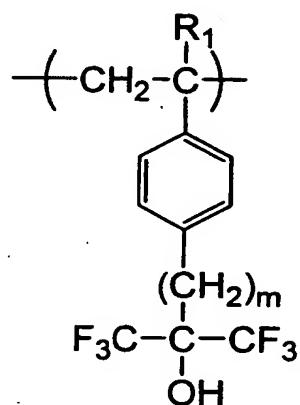
mは0～5の整数である。)

前記レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

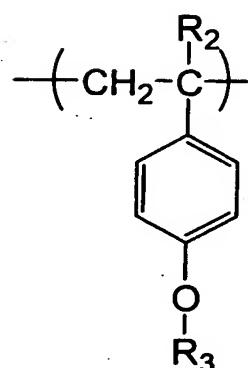
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 [化15]で表わされる第1のユニット、[化16]で表わされる第2のユニット及び[化17]で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

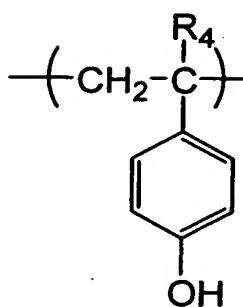
【化15】



【化16】



【化17】



(但し、R₁、R₂及びR₄は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原

子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_3 は、酸により脱離する保護基であり、

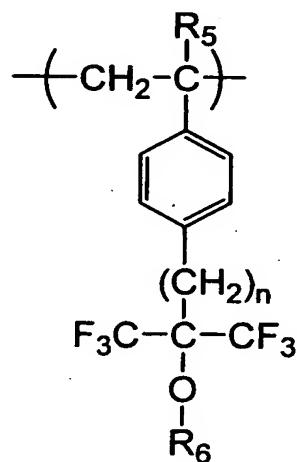
m は 0 ~ 5 の整数である。)

前記レジスト膜に対して、1 nm帯 ~ 30 nm帯又は110 nm帯 ~ 180 nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

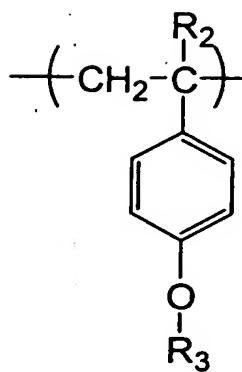
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】 [化18] で表わされる第1のユニット及び [化19] で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

【化18】



【化19】



(但し、 R_2 及び R_5 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又は

フッ素原子を含むアルキル基であり、

R_3 及び R_6 は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、

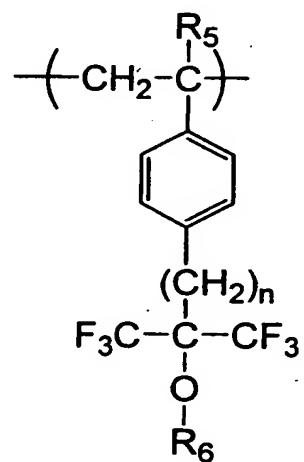
n は 0 ~ 5 の整数である。)

前記レジスト膜に対して、1 nm帯 ~ 30 nm帯又は110 nm帯 ~ 180 nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

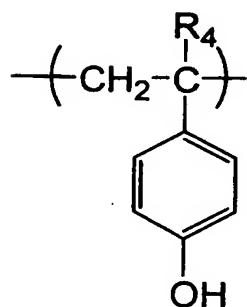
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 [化20] で表わされる第1のユニット及び [化21] で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

【化20】



【化21】



(但し、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又は

フッ素原子を含むアルキル基であり、

R_6 は、酸により脱離する保護基である。

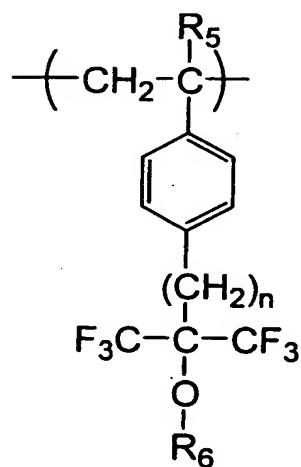
n は 0 ~ 5 の整数である。)

前記レジスト膜に対して、1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180 nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

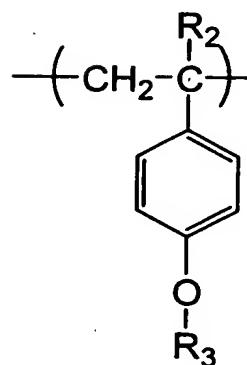
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 [化22] で表わされる第1のユニット、[化23] で表わされる第2のユニット及び[化24] で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

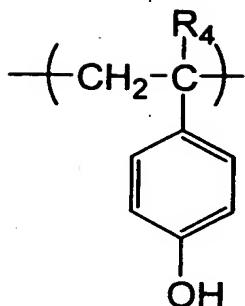
【化22】



【化23】



【化24】



(但し、R₂、R₄及びR₅は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₃及びR₆は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、

nは0～5の整数である。)

前記レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項11】 前記露光光は、F₂レーザ、Ar₂レーザ又は軟X線であることを特徴とする請求項6～10のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パターン形成方法及びパターン形成材料に関し、特に、半導体基板上に半導体素子又は半導体集積回路を形成するためのレジストパターンを、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いて形成するパターン形成方法及び該方法に用いるパターン形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、64メガビットのダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)、又は0.25μm～0.15μmのルールを持つロジックデバイス若しくはシス

システムLSI等に代表される大容量の半導体集積回路を形成するために、ポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤とを主成分とする化学增幅型レジスト材料を用いると共に、KrFエキシマレーザ（波長：248nm帯）を露光光として用いて、レジストパターンを形成している。

【0003】

また、0.15μm～0.13μmのルールを持つ、256メガビットのDRAM、1ギガビットのDRAM又はシステムLSI等を製造するために、露光光として、KrFエキシマレーザよりも短波長であるArFエキシマレーザ（波長：193nm帯）を使うパターン形成方法の開発が進められている。

【0004】

ところで、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、含有する芳香環の波長193nm帯の光に対する吸収性が高いため、波長193nm帯の露光光がレジスト膜の底部にまで均一に到達できないので、良好なパターン形状が得られない。このため、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、ArFエキシマレーザ用には用いることができない。

【0005】

そこで、露光光としてArFエキシマレーザを用いる場合には、芳香環を有しないポリアクリル酸誘導体又はポリシクロオレフィン誘導体を主成分とする化学增幅型レジスト材料が用いられる。

【0006】

一方、高解像度化に対応できるパターン形成方法の露光光としては、X線及びエレクトロンビーム(EB)等が検討されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、露光光としてX線を用いる場合には、露光装置及びマスクの製造という点において多くの問題が存在する。また、露光光としてEBを用いる場合には、スループットの面で問題があるので、多量生産に適しないという問題が存在する。このため、露光光としては、X線及びEBは好ましくない。

【0008】

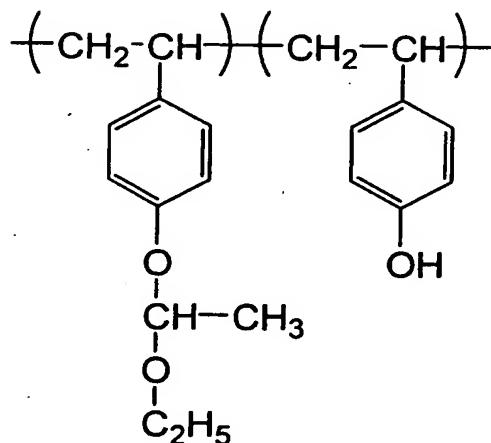
従って、0.10 μmよりも微細なレジストパターンを形成するためには、露光光として、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂ レーザ光（波長：172 nm帯）、F₂ レーザ光（波長：157 nm帯）、Kr₂ レーザ光（波長：146 nm帯）、ArKr レーザ光（波長：134 nm帯）、Ar₂ レーザ光（波長：126 nm帯）又は軟X線（波長：13 nm帯、11 nm帯又は5 nm帯）等を用いることが必要になる。言い換えると、1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180 nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成することが必要になる。

【0009】

そこで、本件発明者らは、従来から知られており、【化25】に示すポリヒドロキシスチレン誘導体、【化26】に示すポリアクリル酸誘導体又は【化27】に示すポリシクロオレフィン誘導体を含む化学增幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して、F₂ レーザ光（波長：157 nm帯）を用いてパターン露光を行なって、レジストパターンを形成してみた。

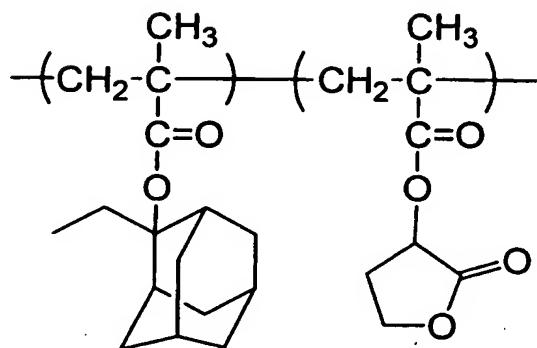
【0010】

【化25】



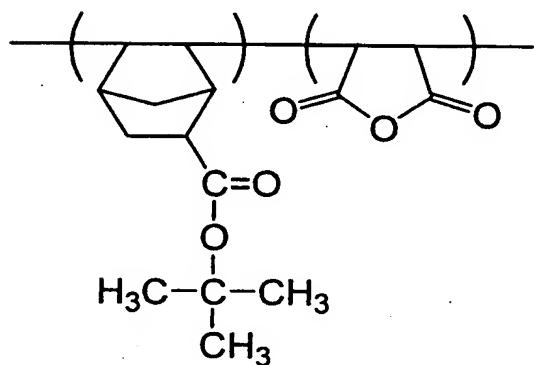
【0011】

【化26】



【0012】

【化27】



【0013】

以下、従来から知られている前述の化学增幅型レジスト材料を用いてレジストパターンを形成する方法及びその問題点について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0014】

まず、図2(a)に示すように、前述の化学增幅型レジスト材料を半導体基板1上にスピンコートした後、加熱することにより、0.3 μmの膜厚を持つレジスト膜2を形成した後、図2(b)に示すように、レジスト膜2に対してマスク3を介してF2 レーザ光4を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸が発生しない。

【0015】

次に、図2(c)に示すように、ホットプレートにより、半導体基板1に対して、例えば100°Cの温度下で60秒間の加熱を行なう。

【0016】

次に、レジスト膜2に対して、アルカリ性の現像液を用いて現像を行なって、レジストパターン5を形成する。

【0017】

ところが、図2(d)に示すように、不良なパターン形状を持つレジストパターン5が得られたと共に、半導体基板1の上に多数のスカム(残渣)が存在した。このような問題は、露光光がF2レーザ光である場合に限らず、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光の場合にも、同様に発生した。

【0018】

従って、前述の化学增幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光を照射してレジストパターンを形成することは実用的ではない。

【0019】

前記に鑑み、本発明は、露光光として1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成する場合に、スカムを殆ど発生させることなく、良好なパターン形状を有するレジストパターンが得られるようにすることを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本件発明者らは、従来から知られている前述の化学增幅型レジスト材料を用いた場合に、前述の問題が発生する原因について検討を加えた結果、以下のことを見出した。

【0021】

まず、前述の化学增幅型レジスト材料は1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が高く、例えば、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とする化学增幅型レジストからなり100nmの厚さを有するレジスト膜はF2レ

一ザ光（波長：157nm帯）に対して高々20%の透過率しか有していないことに気が付いた。そこで、化学增幅型レジスト材料の1nm帯～180nm帯の光に対する透過性を向上させる方策について種々検討した結果、ポリヒドロキシスチレン誘導体の側鎖にヘキサフルオロイソプロピルアルコール($(CF_3)_2C-OH$)を有するユニットを重合体に導入すると、化学增幅型レジスト材料の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上することを見出した。

【0022】

また、前述の化学增幅型レジスト材料、特にポリヒドロキシスチレン誘導体は、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光が照射されると、酸の作用とは無関係に反応して、ポリマーの主鎖の α 位の炭素と結合している水素原子が脱離すると共に水素原子が脱離したポリマーラジカル同士が結合して架橋する結果、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が悪化することに気が付いた。そこで、化学增幅型レジスト材料のポリマーにおける主鎖の架橋反応を阻止するための方策について種々検討した結果、ポリマーの主鎖における α 位の水素原子をアルキル基又は塩素原子で置換すると、主鎖が架橋反応を起こさなくなることを見出した。

【0023】

また、ポリマーの側鎖に芳香環を有するので、レジスト膜のドライエッチング耐性及び耐熱性が向上することも見出した。

【0024】

さらに、ポリヒドロキシスチレン誘導体の芳香環にヘキサフルオロイソプロパノールを導入すると、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上すると共に、保護基が脱離したヒドロキシル基の現像液に対する溶解性が向上して、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが向上することも見出した。

【0025】

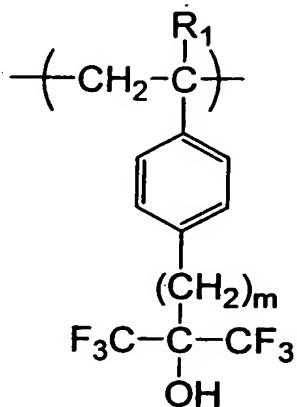
本発明は、前記の知見に基づいて成されたものであって、具体的には、以下に説明するパターン形成材料及びパターン形成方法を提供するものである。

【0026】

第1のパターン形成材料は、【化28】で表わされる第1のユニット及び【化29】で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有する。

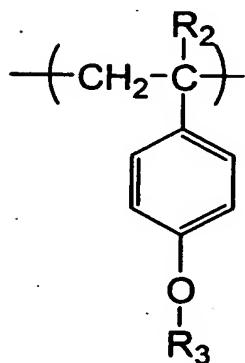
【0027】

【化28】



【0028】

【化29】



【0029】

(但し、R₁ 及び R₂ は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、R₃ は酸により脱離する保護基であり、m は0～5の整数である。)

【0030】

第1のパターン形成材料によると、第1のユニットがヘキサフルオロイソプロピル基を有しているため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過

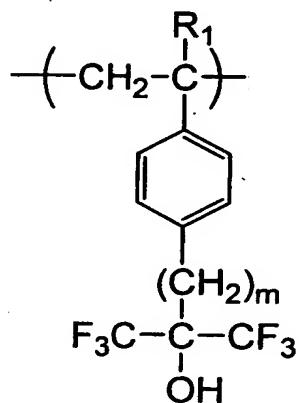
性が大きく向上する。また、第1及び第2のユニットの主鎖の α 位の水素原子がアルキル基、塩素原子又はフッ素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、第1のユニットのアルコール部にトリフルオロメチル基を有しているため、ヒドロキシル基の現像液に対する溶解性が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従って、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。さらに、第1のユニット及び第2のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッティング耐性が向上する。

【0031】

第2のパターン形成材料は、【化30】で表わされる第1のユニット、【化31】で表わされる第2のユニット及び【化32】で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有する。

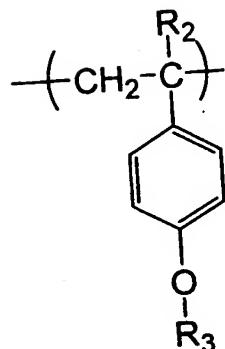
【0032】

【化30】



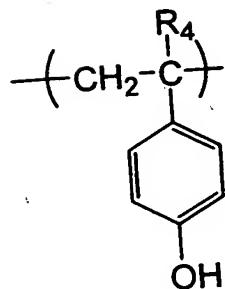
【0033】

【化31】



【0034】

【化32】



【0035】

(但し、 R_1 、 R_2 及び R_4 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_3 は酸により脱離する保護基であり、 m は0～5の整数である。)

【0036】

第2のパターン形成材料によると、第1のユニットがヘキサフルオロイソプロピル基を有しているため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。また、第1、第2及び第3のユニットの主鎖の α 位の水素原子がアルキル基、塩素原子又はフッ素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、第1のユニットのアルコール部にトリフルオロメチル基を有しているため、ヒドロキシル基の現像液に対する溶解性が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従って、レジスト膜

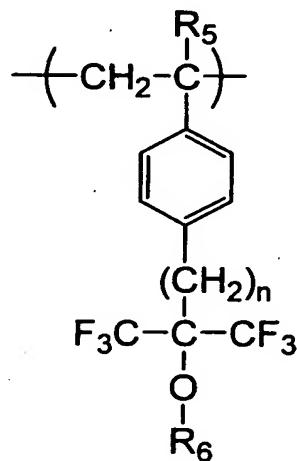
における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。また、第1、第2及び第3のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッティング耐性が大きく向上する。さらに、第3のユニットがヒドロキシル基を有しているため、濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上すると共に、重合体中における第3のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解レートをコントロールすることができる。

【0037】

第3のパターン形成材料は、【化33】で表わされる第1のユニット及び【化34】で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有する。

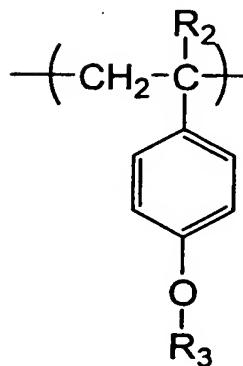
【0038】

【化33】



【0039】

【化34】



【0040】

(但し、 R_2 及び R_5 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_3 及び R_6 は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、nは0～5の整数である。)

【0041】

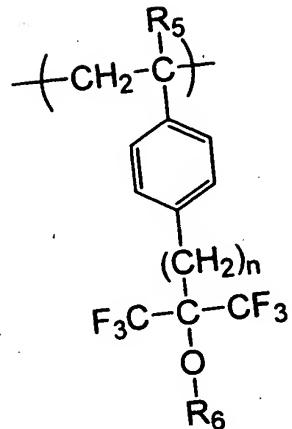
第3のパターン形成材料によると、第1のユニットがヘキサフルオロイソプロピル基を有しているため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。また、第1及び第2のユニットの主鎖の α 位の水素原子がアルキル基、塩素原子又はフッ素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、第1のユニットのアルコール部にトリフルオロメチル基を有しているため、保護基が脱離したヒドロキシル基の現像液に対する溶解性が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従って、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。また、第1及び第2のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッティング耐性が向上する。

【0042】

第4のパターン形成材料は、[化35]で表わされる第1のユニット及び[化36]で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有する。

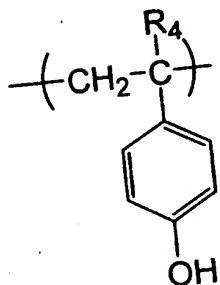
【0043】

【化35】



【0044】

【化36】



【0045】
 (但し、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_6 は酸により脱離する保護基であり、 n は0~5の整数である。)

【0046】

第4のパターン形成材料によると、第1のユニットがヘキサフルオロイソプロピル基を有しているため、1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。また、第1及び第2のユニットの主鎖の α 位の水素原子がアルキル基、塩素原子又はフッ素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、第1のユニットのアルコール部にトリフルオロメチル基を

出証特2001-3089732

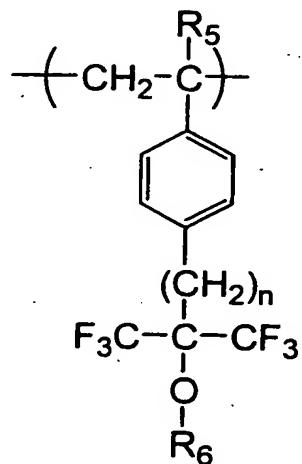
有しているため、保護基が脱離したヒドロキシル基の現像液に対する溶解性が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従って、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。また、第1及び第2のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッティング耐性が向上する。さらに、第2のユニットがヒドロキシル基を有しているため、濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上すると共に、重合体中における第3のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解率をコントロールすることができる。

【0047】

第5のパターン形成材料は、〔化37〕で表わされる第1のユニット、〔化38〕で表わされる第2のユニット及び〔化39〕で表わされる第3のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有する。

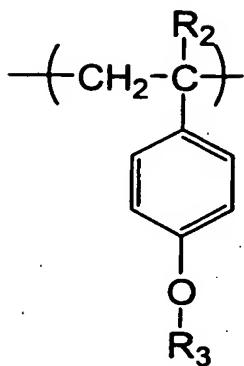
【0048】

【化37】



【0049】

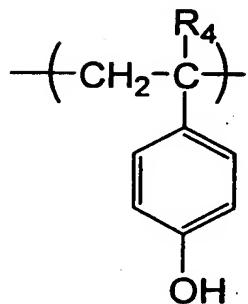
【化38】



【0050】



【化39】



【0051】

(但し、R₂、R₄ 及びR₅ は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、R₃ 及びR₆ は、同種又は異種であって、少なくとも一方が酸により脱離する保護基であり、nは0～5の整数である。)

【0052】

第5のパターン形成材料によると、第1のユニットがヘキサフルオロイソプロピル基を有しているため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。また、第1、第2及び第3のユニットの主鎖のα位の水素原子がアルキル基、塩素原子又は塩素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、第1のユニットのアルコール部にトリフルオロメチル基を有しているため、保護基が脱離したヒドロキシル基の現像液に対する溶解性

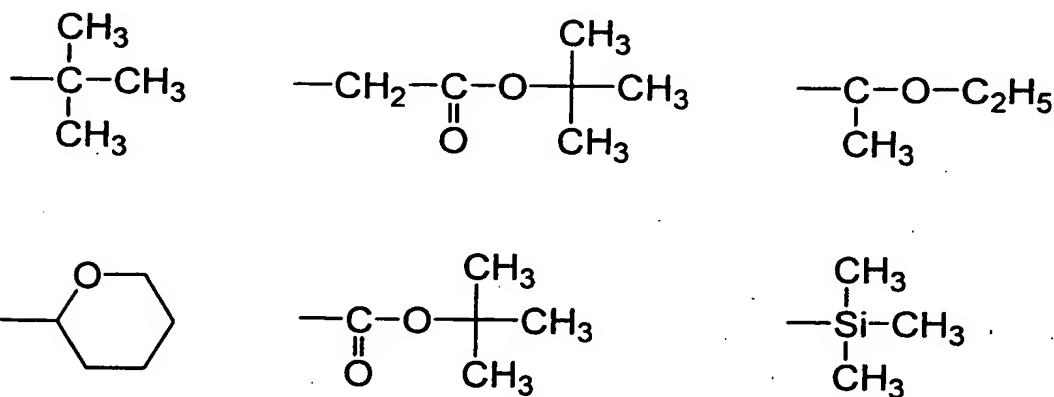
が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従つて、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。また、第1、第2及び第3のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッチング耐性が向上する。また、第2のユニットがヒドロキシル基を有しているため、濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上する。また、重合中における第3のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解レートをコントロールすることができる。さらに、レジスト膜の露光部において、光の照射により酸が発生して第2のユニットからも保護基が脱離するとヒドロキシル基が発生するので、レジスト膜における露光部と未露光部とのコントラストが向上する。

【0053】

尚、前記の一般式において R_3 で示した、酸により脱離する保護基の具体例としては、【化40】に示すものが挙げられる。

【0054】

【化40】

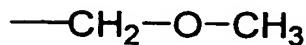
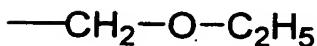
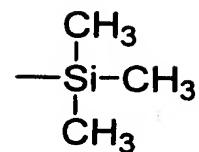
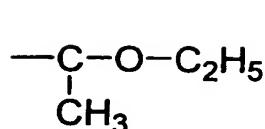
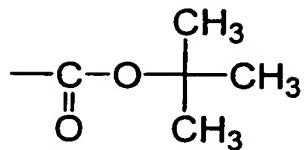


【0055】

また、前記の一般式において R_6 で示した、酸により脱離する保護基の具体例としては、【化41】に示すものが挙げられる。

【0056】

【化41】



【0057】

第1のパターン形成方法は、前述の第1のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180 nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0058】

第1のパターン形成方法によると、前述の第1のパターン形成材料を用いるため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上し、ドライエッチング耐性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。

【0059】

第2のパターン形成方法は、前述の第2のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180 nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0060】

第2のパターン形成方法によると、前述の第2のパターン形成材料を用いるため、1 nm帯～180 nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上し、ドライエッチング耐性が向

上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。さらに、パターン形成材料の濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上すると共に、重合体における第3のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解レートをコントロールすることができる。

【0061】

第3のパターン形成方法は、前述の第3のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0062】

第3のパターン形成方法によると、前述の第3のパターン形成材料を用いるため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上し、ドライエッチング耐性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。さらに、光が照射されるとレジスト膜の露光部においてヘキサフルオロイソプロピルアルコールが発生するので、露光部と未露光部とのコントラストが向上する。

【0063】

第4のパターン形成方法は、前述の第4のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0064】

第4のパターン形成方法によると、前述の第4のパターン形成材料を用いるため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上し、ドライエッチング耐性が向

上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。さらに、パターン形成材料の濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上すると共に、重合体における第2のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解率をコントロールすることができる。

【0065】

第5のパターン形成方法は、前述の第5のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0066】

第5のパターン形成方法によると、前述の第5のパターン形成材料を用いるため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上し、ドライエッチング耐性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。また、パターン形成材料の濡れ性が良くなつて基板との密着性が向上すると共に、重合体中における第3のユニットが含まれる割合を調整することにより、アルカリ性の現像液に対する溶解率をコントロールすることができる。さらに、光が照射されると、レジスト膜の露光部においてヘキサフルオロイソプロピルアルコールが発生するので、露光部と未露光部とのコントラストが向上する。

【0067】

第1～第5のパターン形成方法において、露光光は、F₂ レーザ、Ar₂ エキシマレーザ又は軟X線であることが好ましい。

【0068】

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法

について、図1 (a) ~ (d) を参照しながら説明する。

【0069】

第1の実施形態は、【課題を解決するための手段】において説明した第1のパターン形成材料及び第1のパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0070】

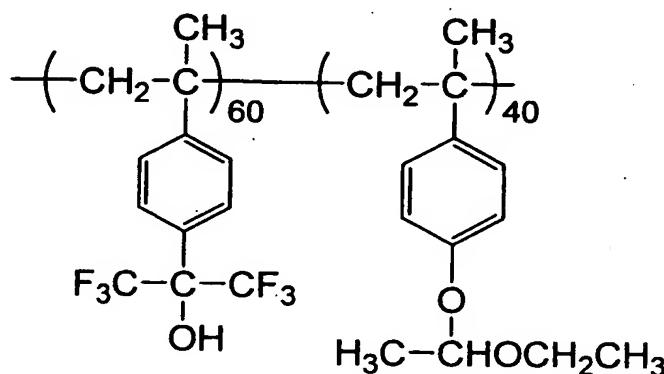
ベース樹脂：【化42】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート（ベース樹脂に対して2重量%）

溶媒：ジグライム

【0071】

【化42】



【0072】

まず、図1 (a) に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピンドルコートして、 $0.2 \mu m$ の膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

【0073】

次に、図1 (b) にすように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、 F_2 レーザ（波長：157 nm帯）13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜11の未露光部11bにおいては酸が発生しない。

【0074】

次に、図1(c)に示すように、半導体基板10ひいてはレジスト膜11をホットプレート14により加熱する。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、ベース樹脂が酸の存在下で加熱されるため、[化39]における右側のユニットの保護基が脱離し、これによって、ベース樹脂はアルカリ可溶性になる。

【0075】

次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルハイドロオキサイド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン15が得られる。

【0076】

尚、第1の実施形態のベース樹脂：[化42]は、[化28]で表わされる第1のユニット及び[化29]で表わされる第2のユニットにおけるR₁及びR₂は、いずれもCH₃であったが、これに代えて、C₂H₅等の他のアルキル基、塩素原子、又はCF₃等のフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。この場合、R₁及びR₂は同種であってもよいし異種であってもよい。

【0077】

また、第1の実施形態のベース樹脂：[化42]は、[化28]で表わされる第1のユニットにおけるmが0の場合であったが、これに代えて、m=1, 2, 3, 4又は5であってもよい。

【0078】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第2の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0079】

第2の実施形態は、【課題を解決するための手段】において説明した第2のパ

ターン形成材料及び第2のパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0080】

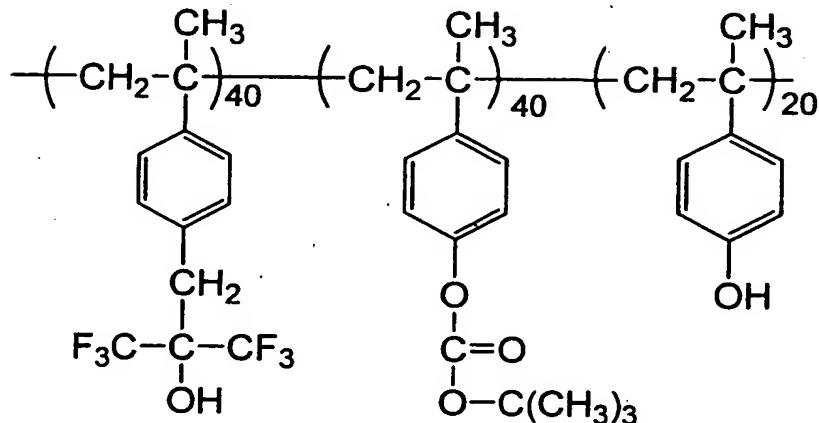
ベース樹脂：【化43】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート（ベース樹脂に対して2重量%）

溶媒：ジグライム

【0081】

【化43】



【0082】

尚、第2の実施形態のベース樹脂：【化43】は、【化30】で表わされる第1のユニット、【化31】で表わされる第2のユニット及び【化32】で表わされる第3のユニットにおけるR₁、R₂及びR₄は、いずれもCH₃であったが、これに代えて、C₂H₅等の他のアルキル基、塩素原子、又はCF₃等のフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。この場合、R₁、R₂、R₄は同種であってもよいし異種であってもよい。

【0083】

また、第2の実施形態のベース樹脂：【化43】は、【化30】で表わされる第1のユニットにおけるmが1の場合であったが、これに代えて、m=0, 2, 3, 4又は5であってもよい。

【0084】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第3の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0085】

第3の実施形態は、【課題を解決するための手段】において説明した第3のパターン形成材料及び第3のパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0086】

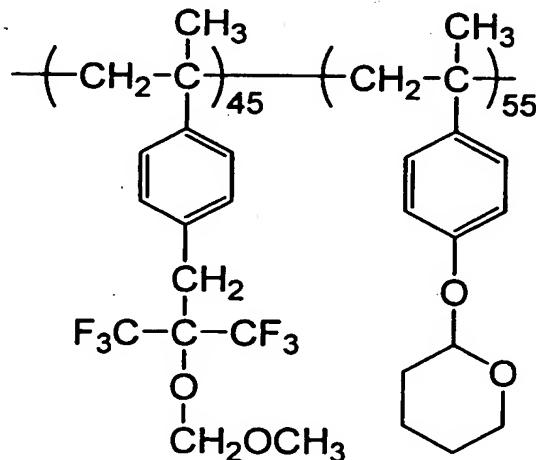
ベース樹脂：【化44】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート（ベース樹脂に対して2重量%）

溶媒：ジグライム

【0087】

【化44】



【0088】

尚、第3の実施形態のベース樹脂：【化44】は、【化33】で表わされる第1のユニット及び【化34】で表わされる第2のユニットにおけるR₅及びR₂

は、いずれも CH_3 であったが、これに代えて、 C_2H_5 等の他のアルキル基、塩素原子、又は CF_3 等のフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。この場合、 R_5 及び R_2 は同種であってもよいし異種であってもよい。

【0089】

また、第3の実施形態のベース樹脂：【化44】は、【化33】で表わされる第1のユニットにおける n が1の場合であったが、これに代えて、 $n = 0, 2, 3, 4$ 又は 5 であってもよい。

【0090】

(第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第4の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0091】

第4の実施形態は、【課題を解決するための手段】において説明した第4のパターン形成材料及び第4のパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0092】

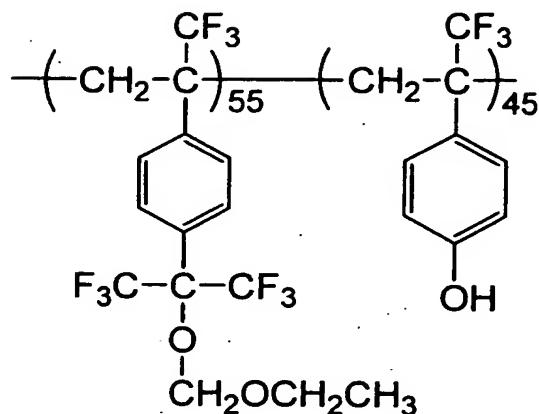
ベース樹脂：【化45】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート（ベース樹脂に対して2重量%）

溶媒：ジグライム

【0093】

【化45】



【0094】

尚、第4の実施形態のベース樹脂：【化45】は、【化35】で表わされる第1のユニット及び【化36】で表わされる第2のユニットにおけるR₅及びR₄は、いずれもCF₃であったが、これに代えて、CH₃、C₂H₅等のアルキル基、塩素原子、又はフッ素原子を含む他のアルキル基であってもよい。この場合、R₅及びR₄は同種であってもよいし異種であってもよい。

【0095】

また、第4の実施形態のベース樹脂：【化45】は、【化35】で表わされる第1のユニットにおけるnが0の場合であったが、これに代えて、n=1, 2, 3, 4又は5であってもよい。

【0096】

(第5の実施形態)

以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第5の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0097】

第5の実施形態は、【課題を解決するための手段】において説明した第5のパターン形成材料及び第5のパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0098】

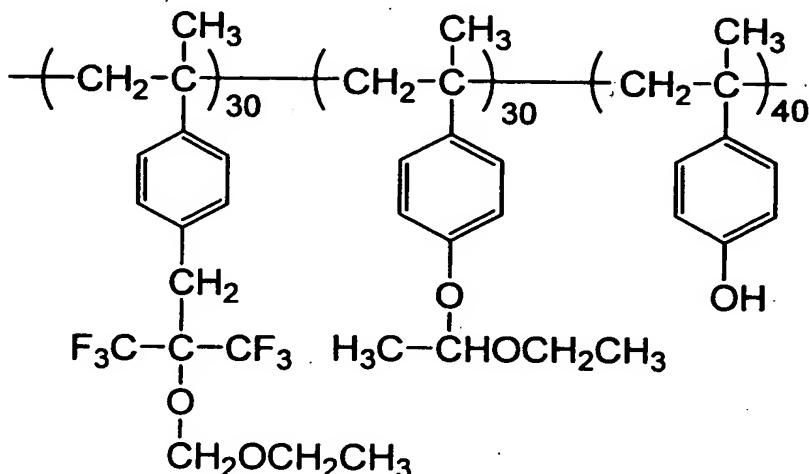
ベース樹脂：【化46】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルfonyウムトリフレート（ベース樹脂に対して2重量%）

溶媒：ジグライム

【0099】

【化46】



【0100】

尚、第5の実施形態のベース樹脂：【化46】は、【化37】で表わされる第1のユニット、【化38】で表わされる第2のユニット及び【化39】で表わされる第3のユニットにおけるR₅、R₂及びR₄は、いずれもCH₃であったが、これに代えて、C₂H₅等の他のアルキル基、塩素原子、又はCF₃等のフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。この場合、R₅、R₂、R₄は同種であってもよいし異種であってもよい。

【0101】

また、第5の実施形態のベース樹脂：【化46】は、【化37】で表わされる第1のユニットにおけるnが1の場合であったが、これに代えて、n=0, 2, 3, 4又は5であってもよい。

【0102】

【発明の効果】

本発明に係るパターン形成材料又はパターン形成方法によると、第1のユニットがヘキサフルオロプロピル基を有するため、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過率が大きく向上する。また、ポリマーの主鎖の α 位の水素原子がアルキル基、塩素原子又はフッ素原子を有するアルキル基で置換されているため、主鎖が架橋反応を起こさないので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。また、保護基が脱離したヘキサフルオロプロピルアルコール基の現像液に対する溶解性が向上するので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上する。従って、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上する。さらに、ベンゼン環を有しているのでドライエッチング耐性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(d)は、本発明の第1～第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】

(a)～(d)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 レジスト膜
- 2 a 露光部
- 2 b 未露光部
- 3 マスク
- 4 F₂ レーザ光
- 5 レジストパターン
- 6 ホットプレート
- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11 a 露光部
- 11 b 未露光部

12 マスク

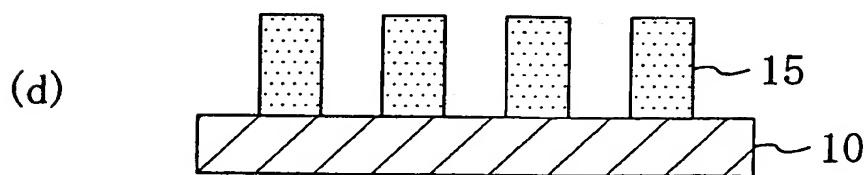
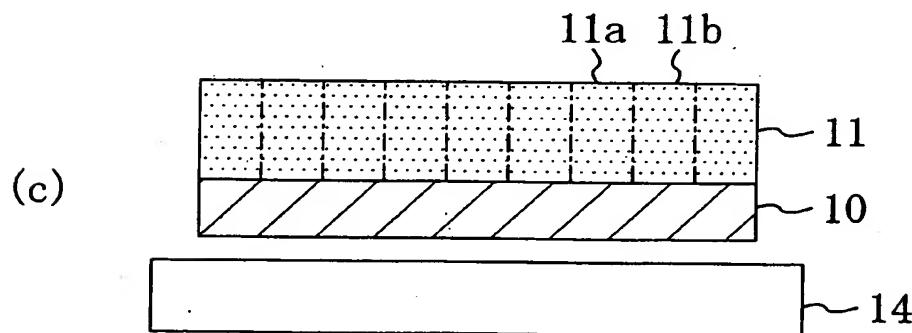
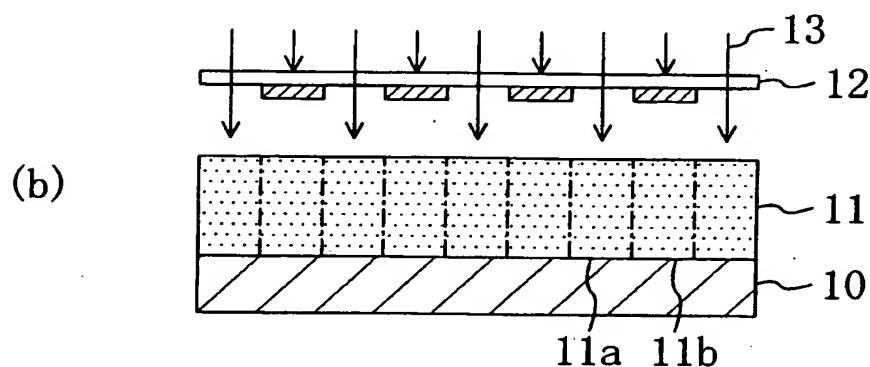
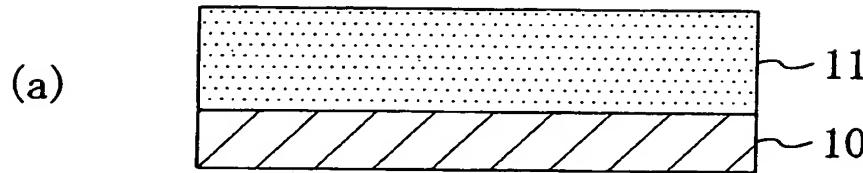
13 F₂ レーザ光

14 ホットプレート

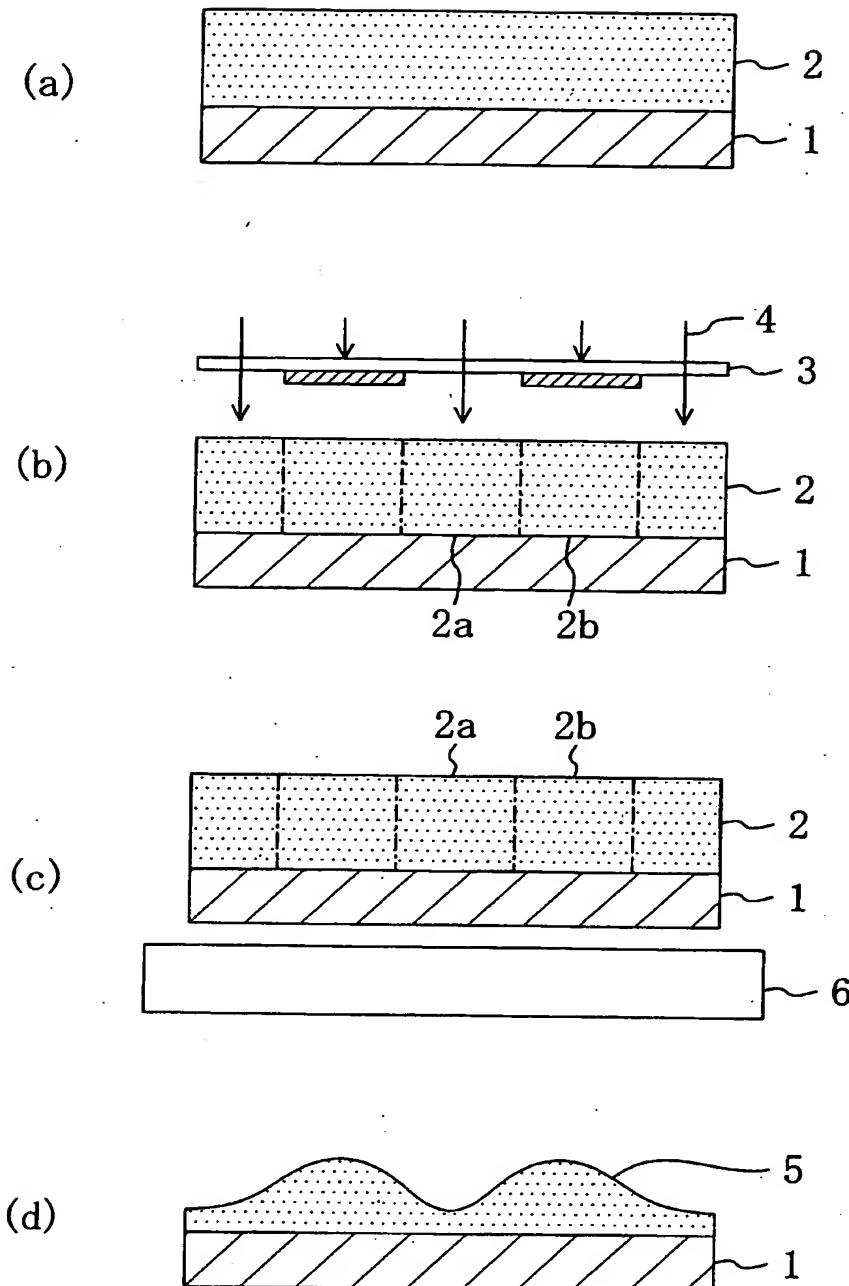
15 レジストパターン

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



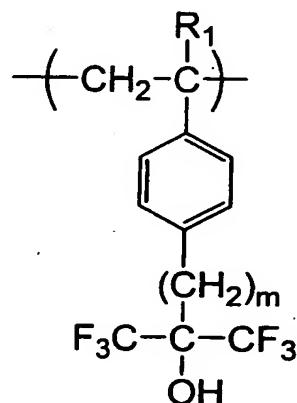
【書類名】 要約書

【要約】

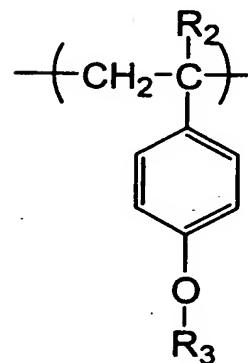
【課題】 1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180 nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成する場合に、良好なパターン形状が得られるようにする。

【解決手段】 [化1] で表わされる第1のユニット及び[化2] で表わされる第2のユニットを含む重合体と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する。

【化1】



【化2】



(但し、 R_1 及び R_2 は、同種又は異種であって、アルキル基、塩素原子又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_3 は、酸により脱離する保護基であり、 m は0～5の整数である。)

次に、レジスト膜に対して、1 nm帯～30 nm帯又は110 nm帯～180

n m帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する。

【選択図】 無し

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社